



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Y. Hayashi et al.
1/23/04
Q79468
1 of 1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 3 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 2 3 9 1 6
Application Number:

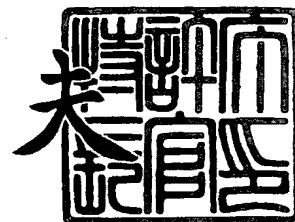
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 2 3 9 1 6]

出 願 人 住友化学工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 1 2 4 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155367

【提出日】 平成15年 1月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 27/38
C08L 63/04
C08L 81/06

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 林 利明

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 古田 克宏

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113000

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中山 亨

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-376683

【出願日】 平成14年12月26日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂フィルムおよびそれを用いた多層プリント配線板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 分子中に 2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂、(B) エポキシ樹脂硬化剤および (C) 熱可塑性樹脂が配合されてなるフィルムであって、該フィルム断面中の少なくとも一方の端部領域に含まれる (C) 熱可塑性樹脂の含有割合が、該フィルム断面中の中央領域に含まれる (C) 熱可塑性樹脂の含有割合と比較して、Z 軸方向で小さいことを特徴とする樹脂フィルム。

【請求項 2】

加えて (D) フィラーが配合されてなるフィルムであって、該フィルム断面中の少なくとも一方の端部領域に含まれる (D) フィラーの含有割合が、該フィルム断面中の中央領域に含まれる (D) フィラーの含有割合と比較して、Z 軸方向で小さいことを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂フィルム。

【請求項 3】

樹脂フィルム中の (C) 熱可塑性樹脂が、該樹脂フィルムの Z 軸方向で、濃度勾配を持って存在することを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂フィルム。

【請求項 4】

樹脂フィルム中の (D) フィラーが、該樹脂フィルムの Z 軸方向で、濃度勾配を持って存在することを特徴とする請求項 2 に記載の樹脂フィルム。

【請求項 5】

樹脂フィルム中の (C) 熱可塑性樹脂が、該樹脂フィルムの Z 軸方向で、曲線状の濃度分布を持って存在することを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂フィルム。

【請求項 6】

樹脂フィルム中の (D) フィラーが、該樹脂フィルムの Z 軸方向で、曲線状の濃度分布を持って存在することを特徴とする請求項 2 に記載の樹脂フィルム。

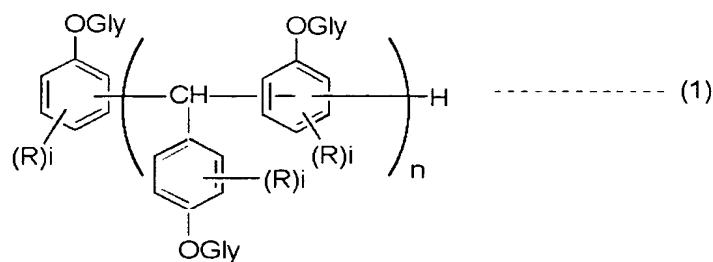
【請求項 7】

樹脂フィルムが、二枚以上のフィルムを積層してなることを特徴とする請求項

1～6のいずれかに記載の樹脂フィルム。

【請求項 8】

分子中に 2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂 (A) が下記一般式 (1)



(式中、n は 1～10 の平均繰り返し数を表す。複数ある R はそれぞれ同一であっても異なってもよく、独立に水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 6～20 のアラルキル基、炭素数 6～20 の芳香族基、炭素数 5～7 のシクロアルキル基および炭素数 5～7 のシクロアルキル基を含む炭素数 6～20 の炭化水素基のいずれかを示す。複数ある i はそれぞれ同一であっても異なってもよく、独立に 1～4 の整数値を示す。G l y はグリシジル基を示す。)

であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の樹脂フィルム。

【請求項 9】

エポキシ樹脂硬化剤 (B) がメラミン変性フェノールノボラックであることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の樹脂フィルム。

【請求項 10】

熱可塑性樹脂 (C) がポリエーテルスルホンであることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の樹脂フィルム。

【請求項 11】

フィラー (D) がシリカであることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の樹脂フィルム。

【請求項 12】

請求項 1～11 のいずれかに記載の樹脂フィルムを硬化させてなる絶縁層が含

まれてなることを特徴とする多層プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気・電子分野の絶縁用途等に好適に使用される樹脂フィルムおよび樹脂フィルムを硬化させてなる絶縁層を含んでなる多層プリント配線板に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

L S I 等の電子部品が搭載される実装基板（インターポーザ）等に代表される多層プリント配線板では、多層プリント配線板表面のみならずその内部にまで金属配線が立体的に配置されている。このような多層プリント配線板はL S I 等の発熱による通電時の膨張と通電切断時の収縮の繰り返しや、使用される外部の温度環境の変化により多層プリント配線板に応力がかかる場合がある。この応力により、エポキシ樹脂を硬化させて得られた絶縁層中にクラックが発生、該クラックにより多層プリント配線板中の金属配線が切断される等、電氣的信頼性が低下する問題があった。

この問題に対応するため、多層プリント配線板中の絶縁層を強硬化することを主眼として、エポキシ樹脂にポリエーテルスルホンを配合した樹脂フィルムを硬化させ、得られた硬化物を多層プリント配線板の絶縁層とすることが提案されている（特許文献1）。

しかし、このような樹脂フィルムを硬化させて得られた絶縁層の難燃性は未だ十分なものではなかった。また、多層プリント配線板が高温に曝された場合には、ポリエーテルスルホンの影響により絶縁層と配線層との層間が剥離する場合があった。

一方、樹脂フィルムを硬化させて得られた絶縁層の熱膨張率を抑えて絶縁層と配線層との層間の剥離を防止すること等を目的として、樹脂フィルムの一成分としてフィラーを使用することが提案されている（特許文献1）。

しかし、樹脂フィルムの一成分としてフィラーを使用した場合には、樹脂フィ

ルムを硬化させて得られた絶縁層の表面に金属メッキを施そうとしても、フィラーの影響により該絶縁層表面が粗化され難くなり、絶縁層の金属メッキ加工性が低下する場合があった。

【0 0 0 3】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 1 - 7 2 8 3 4 号公報

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、強靱性のみならず難燃性、層間接着力さらには良好な金属メッキ加工性を兼ね備えた樹脂フィルム、およびこの樹脂フィルムを硬化させてなる絶縁層が含まれてなる多層プリント配線板を提供することにある。

【0 0 0 5】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意研究を続けた結果、樹脂フィルム断面の少なくとも一方の端部領域におけるポリエーテルスルホン等の熱可塑性樹脂やシリカ等のフィラーの含有割合が、樹脂フィルムの Z 軸方向（絶縁フィルムの厚み方向）で、該フィルム断面の中央領域と比較して小さい樹脂フィルムの硬化物を多層プリント配線板の絶縁層に適用することにより、多層プリント配線板に強靱性のみならず難燃性、層間接着力さらには良好な金属メッキ加工性の性能を同時に付与できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、

〔1〕（A）分子中に 2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂、（B）エポキシ樹脂硬化剤および（C）熱可塑性樹脂が配合されてなるフィルムであって、該フィルム断面中の少なくとも一方の端部領域に含まれる（C）熱可塑性樹脂の含有割合が、該フィルム断面中の中央領域に含まれる（C）熱可塑性樹脂の含有割合と比較して、Z 軸方向で小さいことを特徴とする樹脂フィルムに関するものであり、

〔2〕加えて（D）フィラーが配合されてなるフィルムであって、該フィルム断面中の少なくとも一方の端部領域に含まれる（D）フィラーの含有割合が、該フ

ィルム断面中の中央領域に含まれる (D) フィラーの含有割合と比較して、Z 軸方向で小さいことを特徴とする上記 [1] に記載の樹脂フィルムに関するものであり、

[3] 樹脂フィルム中の (C) 熱可塑性樹脂が、該樹脂フィルムの Z 軸方向で、濃度勾配を持って存在することを特徴とする上記 [1] に記載の樹脂フィルムに関するものであり、

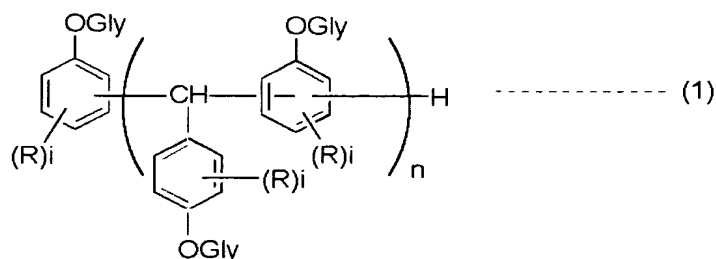
[4] 樹脂フィルム中の (D) フィラーが、該樹脂フィルムの Z 軸方向で、濃度勾配を持って存在することを特徴とする上記 [2] に記載の樹脂フィルムに関するものであり、

[5] 樹脂フィルム中の (C) 熱可塑性樹脂が、該樹脂フィルムの Z 軸方向で、曲線状の濃度分布を持って存在することを特徴とする上記 [1] に記載の樹脂フィルムに関するものであり、

[6] 樹脂フィルム中の (D) フィラーが、該樹脂フィルムの Z 軸方向で、曲線状の濃度分布を持って存在することを特徴とする上記 [2] に記載の樹脂フィルムに関するものであり、

[7] 樹脂フィルムが、二枚以上のフィルムを積層してなることを特徴とする上記 [1] ～ [6] のいずれかに記載の樹脂フィルムに関するものであり、

[8] 分子中に 2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂 (A) が下記一般式 (1)



(式中、n は 1 ～ 10 の平均繰り返し数を表す。複数ある R はそれぞれ同一であっても異なってもよく、独立に水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアラルキル基、炭素数 6 ～ 20 の芳香族基、炭素数 5 ～ 7 のシクロア

ルキル基および炭素数5～7のシクロアルキル基を含む炭素数6～20の炭化水素基のいずれかを示す。複数あるiはそれぞれ同一であっても異なってもよく、独立に1～4の整数値を示す。Glyはグリシジル基を示す。）

であることを特徴とする[1]～[7]のいずれかに記載の樹脂フィルムに関するものであり、

[9] エポキシ樹脂硬化剤(B)がメラミン変性フェノールノボラックであることを特徴とする[1]～[7]のいずれかに記載のフィルムに関するものであり、

[10] 熱可塑性樹脂(C)がポリエーテルスルホンであることを特徴とする[1]～[7]のいずれかに記載の樹脂フィルムに関するものであり、

[11] フィラー(D)がシリカであることを特徴とする[1]～[7]のいずれかに記載の樹脂フィルムに関するものであり、

[12] 上記[1]～[11]のいずれかに記載の樹脂フィルムを硬化させてなる絶縁層を含んでなることを特徴とする多層プリント配線板に関するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の樹脂フィルムは、(A)分子中に2個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂、(B)エポキシ樹脂硬化剤および(C)熱可塑性樹脂が配合されてなるフィルムであって、該フィルムのX軸、Y軸方向(平面方向)に対してZ軸方向(垂直方向)、すなわち該フィルムの厚み方向で、該フィルム中の(C)熱可塑性樹脂の含有割合が異なるものであるが、中でも、該フィルム断面中の少なくとも一方の端部領域に含まれる(C)熱可塑性樹脂の含有割合が、該フィルム断面中の中央領域に含まれる(C)熱可塑性樹脂の含有割合と比較して、Z軸方向で小さいものである。

ここでフィルム断面中の端部領域とは、フィルム断面をZ軸方向に三つの内部領域に分けて考えた際、一方のフィルム表面に接する側にあるフィルム断面の内部領域および他方のフィルム表面に接する側にあるフィルム断面の内部領域を意

味する。また、フィルム断面中の中央領域とは、それぞれの端部領域に挟まれる範囲に位置するフィルム断面の内部領域を意味する。なお、本発明においては、フィルム断面中の少なくとも一方の端部領域に含まれるフィルムの単位面積当たりの熱可塑性樹脂の含有量は、同じフィルム断面中の中央領域に含まれるフィルムの単位面積当たりの含有量よりも少なければよい。

【0007】

また、本発明においては、上記（A）～（C）成分に加えて、（D）成分であるフィラーを配合したフィルムも用いることができる。本発明の樹脂フィルムには、（D）フィラーが配合されてなるフィルムであって、該フィルム断面中の少なくとも一方の端部領域に含まれる（D）フィラーの含有割合が、該フィルム断面中の中央領域に含まれる（D）フィラーの含有割合と比較して、Z軸方向で小さいものが含まれる。上記端部領域と中央領域の語句の意義は（C）熱可塑性樹脂の場合で説明したものと同様である。また、本発明においては、フィルム断面中の少なくとも一方の端部領域に含まれるフィルムの単位面積当たりのフィラーの含有量は、同じフィルム断面中の中央領域に含まれるフィラーの単位面積当たりの含有量よりも少なければよい。

【0008】

次に、本発明の樹脂フィルムの具体例について説明する。

本発明の（A）～（C）成分が配合されてなるフィルムであって、該フィルム断面中の少なくとも一方の端部領域に含まれる（C）熱可塑性樹脂の含有割合が、該フィルム断面中の中央領域に含まれる（C）熱可塑性樹脂の含有割合と比較して、Z軸方向で小さい樹脂フィルムとしては、例えば、

（イ）樹脂フィルムの一方の面から他方の面に向かって熱可塑性樹脂の含有量が増加する等、熱可塑性樹脂が該樹脂フィルムのZ軸方向で濃度勾配を持って存在するフィルム

（ロ）樹脂フィルム断面の両端部領域の熱可塑性樹脂の含有量が少なく樹脂フィルム断面の中央領域の該含有量が多い等、熱可塑性樹脂が該樹脂フィルムのZ軸方向で曲線状の濃度分布を持って存在する樹脂フィルム

等の（イ）～（ロ）の樹脂フィルム等を挙げることができる。

なお、本発明に (D) 成分であるフィラーを使用する場合の (D) フィラーの濃度勾配または曲線状の濃度分布についても同様である。

【0009】

次に、樹脂フィルム中の熱可塑性樹脂の分布について説明する。

例えば、上記 (イ) の場合の様に、熱可塑性樹脂が該樹脂フィルムの Z 軸方向で濃度勾配を持って存在する場合を一例に挙げて具体的に説明すると、まずメッキやエッチング等により金属配線が形成される側の樹脂フィルム表面を基準とした該フィルム断面の一方の端部領域、すなわち、Z 軸方向へ該フィルム表面から厚み 40% (該フィルムの Z 軸方向の全厚みを 100% とする。) までの範囲に位置する樹脂フィルム内部の領域では、(C) 成分である熱可塑性樹脂の含有量は、(A) 成分、(B) 成分および (C) 成分の合計重量に対し、5～40 重量% の範囲にあることが好ましい。この重量比よりも小さい場合は樹脂フィルムを硬化して得られた絶縁層の強靱化の効果が低下する傾向があり、この重量比よりも大きい場合は、高温に曝した場合、形成した配線層と表層とが剥離する傾向がある。

【0010】

上記 Z 軸方向へ該フィルム断面の中央領域および他方の端部領域、すなわち、該フィルム表面から厚み 40% の範囲の端部を起点として、Z 軸方向に樹脂フィルム反対面までの範囲に位置する樹脂フィルム内部の領域では、(C) 成分である熱可塑性樹脂の含有量は、(A) 成分、(B) 成分および (C) 成分の合計重量に対し、20～60 重量% の範囲にあることが好ましい。この重量比よりも小さい場合には難燃化の効果が低くなる傾向がある。

本発明の樹脂フィルムの厚みは、通常全体で 10～100 μ m 程度である。これらの厚みのものが加工作業性に優れ好ましい。

【0011】

また本発明の樹脂フィルム中の熱可塑性樹脂の分布の別の一態様として、例えば、上記 (ロ) の場合の様に、熱可塑性樹脂が該樹脂フィルムの Z 軸方向で曲線状の濃度分布を持って存在する場合を一例に挙げて具体的に説明すると、メッキやエッチング等により金属配線が形成される側の樹脂フィルム表面を基準とした

該フィルム断面の一方の端部領域、すなわち、Z軸方向へ該フィルム表面から厚み40%（該フィルムのZ軸方向の全厚みを100%とする。）までの範囲に位置する樹脂フィルム内部の領域では、（C）成分である熱可塑性樹脂の含有量は、（A）成分、（B）成分および（C）成分の合計重量に対し、5～40重量%の範囲にあることが好ましい。この重量比よりも小さい場合は樹脂フィルムを硬化して得られた絶縁層の強靱化の効果が低下する傾向があり、この重量比よりも大きい場合は、高温に曝した場合、形成した配線層と表層とが剥離する傾向がある。

【0012】

続いて、Z軸方向へ該フィルム断面の中央領域、すなわち、上記Z軸方向へ該フィルム表面から厚み40%までの範囲の端部を起点として、Z軸方向に厚み60%までの範囲に位置する樹脂フィルム内部の中央領域では、（C）成分である熱可塑性樹脂の含有量は、（A）成分、（B）成分および（C）成分の合計重量に対し、20～80重量%の範囲にあることが好ましい。20重量%よりも小さい場合には難燃化の効果が低くなる傾向がある。

さらにZ軸方向へ該フィルム断面の他方の端部領域、すなわち、上記Z軸方向へ該フィルム内部の厚み60%までの範囲の端部を起点として、Z軸方向に樹脂フィルム反対面までの範囲に位置する樹脂フィルム内部の領域では、（C）成分であるポリエーテルスルホン等の熱可塑性樹脂の含有量は、（A）成分、（B）成分および（C）成分の合計重量に対し、5～40重量%の範囲にあることが好ましい。40重量%より大きいと金属メッキ加工性が低下する傾向がある。

この樹脂フィルムの厚みは、通常全体で10～100 μ m程度である。これらの厚みのものが加工作業性に優れ好ましい。

【0013】

次に本発明に使用する（D）成分であるフィラーを用いる場合の樹脂フィルム中のフィラーの分布について説明する。

本発明の樹脂フィルム中のフィラーの分布の態様として、例えば、先に説明した（イ）の場合に準じて、フィラーが該樹脂フィルムのZ軸方向で濃度勾配を持って存在する場合を一例に挙げて具体的に説明すると、樹脂フィルム中における

Z軸方向のフィラーの分布は、樹脂フィルム断面の一方の端部領域、すなわち、メッキやエッチング等により金属配線が形成される側の樹脂フィルム表面を基準として、Z軸方向へ該フィルム表面から厚み20%（該フィルムのZ軸方向の全厚みを100%とする。）、好ましくは表面から厚み15%、さらに好ましくは表面から厚み5%までの範囲に位置する樹脂フィルム内部の領域では、（D）成分であるフィラーの含有量は、（A）～（D）成分の合計重量に対し、5～50重量%の範囲にあることが好ましく、20～40重量%であればなお好ましい。5重量%よりも小さい場合や50重量%よりも大きい場合には、金属メッキ加工性が低下する傾向がある。

【0014】

さらに、該フィルム断面の中央領域および他方の端部領域、すなわち、上記Z軸方向へ該フィルム表面から厚み20%までの範囲の端部を起点として、Z軸方向に樹脂フィルム反対面までの範囲に位置する樹脂フィルム内部の領域では、（D）成分であるフィラーの含有量は、（A）～（D）成分の合計重量に対し、30～80重量%の範囲にあることが好ましく、40～70重量%であればより好ましく、40～60重量%の範囲にあればなお好ましい。30重量%よりも小さい場合には樹脂フィルムを硬化して得られる絶縁層の熱膨張率が大きくなる傾向がある。

本発明の樹脂フィルムの厚みは、通常全体で10～100 μ m程度である点は先に説明した場合と同様である。

【0015】

また本発明の樹脂フィルム中のフィラーの分布の別の一態様として、例えば、先の（ロ）の場合に準じて、フィラーが該樹脂フィルムのZ軸方向で曲線状の濃度分布を持って存在する場合を一例に挙げて具体的に説明すると、樹脂フィルム中におけるZ軸方向のフィラーの分布は、該フィルム断面の一方の端部領域、すなわち、メッキやエッチング等により金属配線が形成される側の樹脂フィルム表面を基準として、Z軸方向へ該フィルム表面から厚み20%（該フィルムのZ軸方向の全厚みを100%とする。）、好ましくは表面から厚み15%、さらに好ましくは表面から厚み5%の範囲に位置する樹脂フィルム内部の領域では、（D

成分であるフィラーの含有量は、(A)～(D)成分の合計重量に対し、5～50重量%の範囲にあることが好ましく、20～40重量%であればなお好ましい。5重量%よりも小さい場合や50重量%よりも大きい場合には、金属メッキ加工性が低下する傾向がある。

【0016】

続いて、該フィルム断面の中央領域、すなわち、上記Z軸方向へ該フィルム表面から厚み20%の範囲までの端部を起点として、Z軸方向に厚み20～80%までの範囲に位置する樹脂フィルム内部の中間領域では、(D)成分であるフィラーの含有量は、(A)～(D)成分の合計重量に対し、30～80重量%の範囲にあることが好ましく、40～70重量%であればより好ましく、40～60重量%の範囲にあればなお好ましい。30重量%よりも小さい場合には樹脂フィルムを硬化して得られる絶縁層の熱膨張率が大きくなる傾向がある。

【0017】

さらに、該フィルム断面の他方の端部領域、すなわち、上記Z軸方向へ該フィルム表面から厚み80%の範囲の端部を起点として、Z軸方向に樹脂フィルム反対面までの範囲に位置する樹脂フィルム内部の領域では、(D)成分であるフィラーの含有量は、(A)～(D)成分の合計重量に対し、5～50重量%の範囲にあることが好ましく、20～40重量%であればなお好ましい。5重量%よりも小さい場合や50重量%よりも大きい場合には、金属メッキ加工性が低下する傾向がある。

本発明の樹脂フィルムの厚みは、通常全体で10～100 μ m程度である点は先に説明した場合と同様であり、Z軸方向でのフィラーの分布は、樹脂フィルム全体の厚みや積層加工で発生する厚みの変化を考慮して適宜決定される。

【0018】

次に樹脂フィルムの形態について説明する。

本発明の樹脂フィルムは単層のフィルムからなるものであっても、2枚以上のフィルムが積層された樹脂フィルムからなるものであってもよい。該樹脂フィルムは、樹脂フィルムの断面のZ軸方向に熱可塑性樹脂の含有割合が一定である領域が存在してもよく、例えば、該樹脂フィルムが2枚以上のフィルムが積層され

てなる場合には、2枚以上のフィルムのそれぞれのフィルムは、1枚のフィルム内部全体に熱可塑性樹脂が均一に分散しているものを用いてもよい。

本発明に（D）成分であるフィラーを使用する場合における（D）フィラーの濃度勾配または曲線状の濃度分布についても同様である。

【0019】

次に、本発明の樹脂フィルムの製造方法について説明する。

先に説明した（イ）や（ロ）の場合等の様に、熱可塑性樹脂が樹脂フィルムのZ軸方向で濃度勾配または曲線状の濃度分布を持って存在する樹脂フィルムには、樹脂フィルムのZ軸方向に沿って、該フィルム中の該熱可塑性樹脂の含有割合が段階的に変化する場合と、連続的に変化する場合が含まれる。

本発明の樹脂フィルムの製造方法について、該フィルム中の該熱可塑性樹脂の含有割合が段階的に変化する場合と、連続的に変化する場合に分けて以下に説明する。

【0020】

上記（イ）や（ロ）等の場合において、本発明に使用する（C）成分である熱可塑性樹脂の含有割合が、Z軸方向で段階的に変化する樹脂フィルムを製造する方法としては、例えば、あらかじめ該熱可塑性樹脂の含有量の異なる、（A）～（C）成分が配合されてなるフィルムを複数枚用意しておき、それらを積層して樹脂フィルムとする方法、樹脂フィルムを製造した後、そのフィルム上に該熱可塑性樹脂含量の異なる樹脂フィルムを形成する操作を一回またはそれ以上繰り返して行う方法等が挙げられる。

本発明に使用する（D）成分であるフィラーの含有割合が、Z軸方向で段階的に変化する場合についても同様である。

【0021】

上記（イ）や（ロ）等の場合において、本発明で使用する（C）成分である熱可塑性樹脂の含有割合が、Z軸方向で段階的に変化する樹脂フィルムの製造方法について、一実施態様を挙げてさらに具体的に説明すると、例えば、本発明の（A）成分、（B）成分、（C）成分等の樹脂フィルム用樹脂成分（以下、「樹脂フィルム用樹脂成分」という。）を、 γ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミ

ド（DMF）またはN-メチルピロリドン（NMP）等の非プロトン性極性溶剤類に溶解もしくは分散させて得られる樹脂組成物（以下、「樹脂フィルム用ワニス」という。）を作成する。この樹脂フィルム用ワニスをロールコーターやテーブルコーターを使用して支持体上に塗布し、乾燥させることにより支持体上に樹脂層を設けたフィルムを得ることができる。

樹脂フィルムを製造する際に使用する支持体としては、通常PET（ポリエチレンテレフタレート）等の有機フィルムや、銅箔、アルミ箔等の金属箔等が使用される。支持体上に樹脂フィルム用ワニスを塗布、乾燥し1層目の樹脂層を形成することができる。次に熱可塑性樹脂の含有量が異なる樹脂フィルム用ワニスを用いて、同様の操作を繰り返し2層目もしくは3層目以降の樹脂層を設けた後、形成された樹脂層を支持体と剥離することにより、本発明の樹脂フィルムを得ることができる。なお、樹脂フィルムに配合された（A）～（C）成分は互いに部分的に反応していてもよい。

フィラーの含有割合がZ軸方向で段階的に変化する樹脂フィルムを製造する方法についても同様であり、（A）～（D）成分等を含む樹脂フィルム用ワニスを用いて上記方法と同様の方法によりフィラー含有割合がZ軸方向で段階的に変化する樹脂フィルムを得ることができる。

【0022】

一方、上記（イ）や（ロ）等の場合において、樹脂フィルム中の熱可塑性樹脂の含有割合がZ軸方向で連続的に変化する樹脂フィルムを製造する方法としては、例えば、樹脂フィルム用のワニスを基材に塗布した後、一定時間静置することにより該熱可塑性樹脂以外の成分との比重差を利用して熱可塑性樹脂の含有割合を変化させた樹脂フィルムを得る方法、遠心力等の外力を利用することにより、上記と同様に比重差を利用して該熱可塑性樹脂の含有割合を樹脂フィルムのZ軸方向で変化させた樹脂フィルムを得る方法等を例示することができる。

樹脂フィルム中のフィラーの含有割合がZ軸方向で連続的に変化する樹脂フィルムを形成する方法についても同様である。

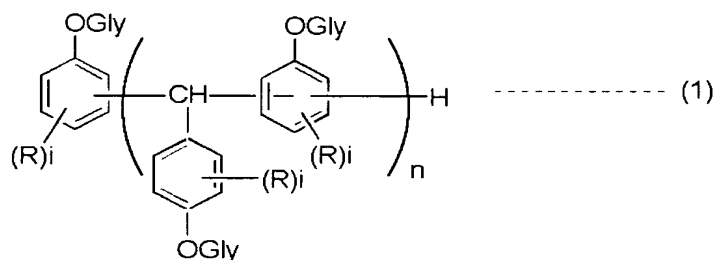
【0023】

次に上記樹脂フィルムで使用される（A）成分について説明する。

本発明に用いられる (A) 成分の分子中に 2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂は特に限定はないが、具体的には、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂等、芳香族ビスフェノール化合物および／またはポリフェノール化合物の水素添加化合物のエポキシ樹脂、シクロヘキセンオキシド等の脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂等の各種誘導体等があげられる。分子中に 2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂は一種もしくは二種以上を用いることができる。

本発明の (A) 成分である分子中に 2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂としては上記のエポキシ樹脂に加え、下記一般式 (1) で示されるエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0024】



(式中、n は 1 ～ 10 の平均繰り返し数を表す。複数ある R はそれぞれ同一であっても異なってもよく、独立に水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアラルキル基、炭素数 6 ～ 20 の芳香族基、炭素数 5 ～ 7 のシクロアルキル基および炭素数 5 ～ 7 のシクロアルキル基を含む炭素数 6 ～ 20 の炭化水素基のいずれかを示す。複数ある i はそれぞれ同一であっても異なってもよく、独立に 1 ～ 4 の整数値を示す。G l y はグリシジル基を示す。)

上記一般式 (1) に示す構造のエポキシ樹脂は、耐熱性において特に優れることから本発明のエポキシ樹脂成分 (A) として好ましく、先に例示したエポキシ樹

脂等の一種または二種以上と併用することがより好ましい。

【0025】

本発明に用いられる (A) 成分である分子中に 2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂の配合割合は、本発明の目的を達成するものであれば特に限定されないが、樹脂フィルム用樹脂成分に対して、通常 1 重量%以上、好ましくは、他の配合成分との関係に応じて 1 ~ 80 重量%の範囲から適宜選択することができる。

該エポキシ樹脂は、いかなる方法で得られたものでも良く、例えば、フェノールまたはその誘導体をエピハロヒドリンと苛性ソーダ等のアルカリの存在下で反応させる方法等が挙げられるが、該エポキシ樹脂の製造方法はこれに限定されるものではない。

【0026】

本発明の樹脂フィルムには、本発明の目的を損なわない範囲で (A) 成分以外の熱硬化性樹脂を用いることができる。例えば、ビスフェノール A のシアネート等のシアネート樹脂類、ジアミノジフェニルメタンビスマレイミド等のビスマレイミド類、ジアミノジフェニルメタン等のジアミン類、ビスマレイミド類とジアミン類との付加重合物類、ビスフェノール A のビスビニルベンジルエーテル化物、ジアミノジフェニルメタンのビニルベンジル化物等のアルケニルアリアルエーテル類、ビスフェノール A のジプロパギルエーテル、ジアミノジフェニルメタンのジプロパギル化物等のアルキニルエーテル類、フェノール樹脂、レゾール樹脂等のノボラック樹脂類、アリアルエーテル系化合物、アリアルアミン系化合物等のアリアル化合物類、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート等のイソシアネート類、ビニル基含有ポリオレフィン化合物等のポリオレフィン類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0027】

次に本発明に使用される (B) 成分について説明する。

本発明に用いられる (B) 成分であるエポキシ樹脂硬化剤は特に限定はなく、公知のエポキシ樹脂硬化剤等を用いることができる。例えば、フェノールノボラック、フェノールとホルマリンとメラミンとの重縮合物、フェノールとホルマリ

ンとベンゾグアナミンとの重縮合物等の多価フェノール類、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等のアミン系硬化剤、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の酸無水物硬化剤またはこれらの混合物等が挙げられる。低吸水性の点から多価フェノール類の使用が特に好ましい。

【0028】

エポキシ樹脂硬化剤（B）の配合割合は、エポキシ樹脂との組み合わせで任意の割合で使用することができるが、通常はガラス転移温度が高くなるようにその配合比が決定される。例えば、エポキシ樹脂硬化剤としてフェノールノボラックを用いる場合はエポキシ当量と水酸基当量が1：1になるように配合するのが好ましい。

【0029】

また、本発明の樹脂フィルムに用いられる（C）成分について説明する。

本発明に用いられる（C）成分である熱可塑性樹脂の例としては、例えば、ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、ポリカーボネート等のエンジニアプラスチック類、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリイミド等のスーパーエンジニアプラスチック類、ポリエチレン、ポリブタジエン等のポリオレフィン類、ポリアクリレート、ポリメタクリレート等のポリアクリレート類、末端アミンおよび末端カルボキシル基変性ポリブタジエン-アクリロニトリルゴムおよびそれらの変性物等のゴム類等が挙げられる。この中でも強靱性や難燃性の観点からポリエーテルスルホンがさらに好ましい。

【0030】

上記のポリエーテルスルホンは、分子末端がハロゲン原子、アルコキシ基、フェノール性水酸基である公知のポリエーテルスルホンを用いることができる。中でも（A）成分との相溶性や反応性、そして硬化物の耐溶剤性の観点からフェノール性水酸基末端を有するポリエーテルスルホンが特に好ましい。

更に本発明の樹脂フィルムには本発明の目的を損なわない範囲で本発明の樹脂フィルムに光硬化性を付与するための成分、例えば、アクリレート類、メタクリレート類、スチレン類等を適宜含有させることもできる。

【0031】

次に本発明の樹脂フィルムに使用される (D) 成分について説明する。

本発明に用いられる (D) 成分であるフィラーは、その最大粒径が、通常は 0.1 ~ 20 μm の範囲内のものが使用されるが、0.1 ~ 5 μm の範囲内であれば好ましく、さらに 0.1 ~ 1 μm の範囲内のものであればなお好ましい。

本発明に用いられる (D) 成分であるフィラーは有機系フィラーや無機系フィラーのいずれを用いても良い。有機系のフィラーとしては、例えばエポキシ樹脂粉末、メラミン樹脂粉末、尿素樹脂粉末、グアナミン樹脂粉末、ポリエステル樹脂粉末等の樹脂粉末類を挙げることができる。また、無機系フィラーとしては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン等の無機粉末類を挙げることができる。この中でも特に熱膨張率を低下させるためには無機フィラーが好ましく、無機フィラーの中でも低誘電特性の観点からシリカが特に好ましい。

【0032】

また、本発明の樹脂フィルムには硬化触媒を配合することができる。この様な硬化触媒としては、具体的には、例えばトリフェニルホスフィン、トリ-4-メチルフェニルホスフィン、トリ-4-メトキシフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリ-2-シアノエチルホスフィン等の有機ホスフィン化合物類およびこれらのテトラフェニルボレート塩類、トリブチルアミン、トリエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、トリアミルアミン等のアミン類、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート等の四級アンモニウム塩類、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類等が挙げられる。硬化触媒はこれらの例示に限定されるものではないが、本発明では有機ホスフィン化合物やイミダゾール類の使用が特に好ましい。

硬化触媒の配合割合は、所望のゲルタイムが得られるように任意の割合で増減することができる。通常、組成物のゲルタイムが 80℃ ~ 250℃ の温度範囲で 1分 ~ 15分となるように配合するのが好ましい。

【0033】

次にプリント配線板の製造方法について説明する。

プリント配線板の製造方法の実施態様を挙げて説明すると、例えば、先に記載した方法で得られた樹脂フィルムを、別途準備したコア基板上や別途準備したプリント配線板の配線層上に重なる様に配置し、該フィルムを硬化させることにより多層プリント配線板の絶縁層を形成することができる。プリント配線板を製造する方法に特に限定はないが、具体的には、例えば、樹脂フィルムがP E T等の支持体上に樹脂層を形成し乾燥させたドライフィルム等の形態の場合は、通常、支持体としてのP E T等を剥離した後、該ドライフィルムをコア基板等に重ね、真空タミネーター等の成形装置により樹脂フィルムをラミネートし、その後硬化させることによりコア基板上に絶縁層を設けることができる。次に、該絶縁層上に金属メッキ等の方法により金属配線層を形成し、さらにその上にドライフィルムを重ねて硬化させ、絶縁層を設ける。これらの操作を繰り返すことにより多層プリント配線板を作製することができる。

一方、樹脂フィルムが、銅箔等の上に樹脂層を形成した樹脂付き銅箔の形態等の場合は、通常、支持体としての銅箔を剥離することなく、このままこれらの樹脂付銅箔等を加熱プレスによりまず硬化させる。次に、銅箔に対しエッチング等の手法により銅の配線層を形成し、さらに該配線層の上に樹脂フィルムを加熱プレスして絶縁層を形成する。これらの操作を繰り返すことにより多層プリント配線板を作製することができる。

本発明の多層プリント配線板に含まれる複数の絶縁層は必ずしも全て同じ樹脂組成に統一する必要はなく、絶縁層が複数ある場合には絶縁層毎に同じ組成の樹脂フィルムを硬化させて絶縁層として用いてもよいし、異なる組成の樹脂フィルムを硬化させて絶縁層として用いてもよい。

なお、多層プリント配線板は、絶縁層と配線層を交互に一層ずつ段階的に作製してもよく、また加熱プレス等の手法で一度に多層化して作製してもよい。

【 0 0 3 4 】

本発明においては、(A) ～ (C) 成分が配合されてなるフィルムの断面中の少なくとも一方の端部領域に含まれる (C) 熱可塑性樹脂の Z 軸方向の含有割合を、該フィルム断面中の中央領域に含まれる (C) 熱可塑性樹脂の含有割合より

も小さくすると構成を採用することにより、樹脂フィルム表面付近に過剰に熱可塑性樹脂が分布することに起因する問題を緩和しつつ、樹脂フィルム全体の性能向上のために必要とされる量の熱可塑性樹脂をフィルムに配合することが可能となる。この作用により、樹脂フィルム表面付近に過剰に熱可塑性樹脂が分布することに起因する多層プリント配線板の層間接着力の低さが改善され、樹脂フィルム全体として強靱性のみならず難燃性が改善されとの効果が生じる。

【0035】

また本発明においては、(A)～(C)成分に加えて、(D)成分であるフィラーが配合されてなるフィルムの断面中の少なくとも一方の端部領域に含まれる(D)フィラーのZ軸方向の含有割合を、該フィルム断面中の中央領域に含まれる(D)フィラーの含有割合よりも小さくすると構成を採用することにより、樹脂フィルム表面付近に過剰にフィラーが分布することに起因する問題を緩和しつつ、樹脂フィルム全体の性能向上のために必要とされる量のフィラーをフィルムに配合することが可能となる。この作用により、樹脂フィルム表面付近に過剰にフィラーが分布することに起因する金属メッキ加工性の低さが改善され、樹脂フィルム全体として低熱膨張性が達成されとの効果が生じる。

【0036】

【実施例】

以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

表1に記載のAおよびBの配合重量割合で配合した各成分をそれぞれ3本ロールを用いて混合し、樹脂フィルム用ワニスAおよびBを得た。まず、表1に記載の樹脂フィルム用ワニスBを、支持体としての $38\mu\text{m}$ のPETフィルム上に乾燥後の厚さが $20\mu\text{m}$ となるように塗布し、通風オープン中で $80^{\circ}\text{C}\times 30$ 分の条件で乾燥した。その後、表1に記載の樹脂フィルム用ワニスAをさらにこの上に乾燥後の厚さが $30\mu\text{m}$ となるように塗布し、通風オープン中で $80^{\circ}\text{C}\times 30$ 分の条件で乾燥しPETフィルムを支持体とした状態のフィルムを得た。

次に、上記のPETフィルムを支持体とした状態のフィルムからPETフィルムを剥し取って樹脂フィルムを得た後、支持体があった面を外側にして、0.4

mm厚のノンハロゲン積層板（東芝ケミカル株式会社製）の両側に該樹脂フィルムを110℃で熱プレス成形して張り合わせ、続いて180℃で2時間硬化させ試験基板を得た。得られた試験基板の難燃テストの結果を表3に示した。

【0037】

実施例2

実施例1において、PETフィルムを支持体とした状態のフィルムを製造した方法と全く同様の方法により、18μmの銅箔を支持体とした状態のフィルムを得た。

次に、支持体としての銅箔を剥離することなく、銅箔付が付いた該フィルムを、銅箔のある面を外側にして、0.4mm厚のノンハロゲン積層板（東芝ケミカル株式会社製）の両側に110℃で熱プレス成形して張り合わせた。続いて180℃で2時間硬化させ試験基板を得た。得られた試験基板の半田耐熱試験の結果を表3に示した。

【0038】

実施例3

表2に記載のCおよびDの配合重量割合で配合した各成分をそれぞれ3本ロールを用いて混合し、樹脂フィルム用ワニスCおよびDを得た。まず、表2に記載の樹脂フィルム用ワニスCを、38μmのPETフィルム上に乾燥後の厚さが5μmとなるように塗布し、通風オープン中で80℃×30分の条件で乾燥した。その後、表2に記載のDの絶縁フィルム用ワニスをさらにこの上に乾燥後の厚さが35μmとなるように塗布し、通風オープン中で80℃×30分の条件で乾燥しPETフィルムを支持体とした状態のフィルムを得た。次に、上記のPETフィルムを支持体とした状態のフィルムからPETフィルムを剥がし取って樹脂フィルムを得た後、該樹脂フィルムを180℃で2時間硬化させて試験基板を得た。この試験基板を用いて熱膨張率の測定を行った。同様にPETフィルムを剥がし取った該フィルムを、180℃で30分硬化させて試験基板を得た。この試験基板を用いて表面粗化の可否の検討を行った。結果を表4に示した。

【0039】

【表 1】

	絶縁フィルム用ワニス A	絶縁フィルム用ワニス B
TMH-574	34.9	40.7
YD-128M	8.7	10.2
KA-7052-L2	16.4	19.1
PES5003P	40.0	30.0
1-FX	25.0	25.0
KBM-403	0.75	0.75
2E4MZ	0.10	0.10
γ -ブチロラクトン	53.3	53.3
NMP	13.3	13.3

【0040】

【表 2】

	絶縁フィルム用ワニス C	絶縁フィルム用ワニス D
TMH-574	40.7	40.7
YD-128M	10.2	10.2
KA-7052-L2	19.1	19.1
PES5003P	30.0	30.0
1-FX	42.9	—
20X	—	122.2
KBM-403	1.29	3.67
2E4MZ	0.10	0.10
γ -ブチロラクトン	269.3	220.9
NMP	67.3	55.2

表 1 および表 2 中の各成分は上記組成表に記載した重量割合で配合した。表 1 および表 2 中の各成分は次の通りである。

TMH-574：住友化学工業株式会社製、多官能エポキシ樹脂、
エポキシ当量 218 g/e q.

YD-128M：東都化成株式会社製、エポキシ樹脂、

エポキシ当量 185.5 g/e q.

KA-7052-L2：大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ硬化剤

PES5003P：住友化学工業株式会社製、ポリエーテルスルホン

1-FX：株式会社龍森製、シリカ

20-X：電気化学工業株式会社製、シリカ

KBM-403：信越化学工業株式会社製、エポキシシランカップリング剤

2E4MZ：四国化成工業株式会社製、2-エチル-4-メチルイミダゾール

NMP：N-メチルピロリドン

【0041】

比較例 1～2

表1の絶縁フィルム用ワニスAを単独で用いて実施例1と同様の方法で試験基板を作製した。また、表1のBの絶縁フィルム用ワニスを単独で用いて実施例1と同様の方法で試験基板を作製した。得られた試験基板の難燃テストの結果をそれぞれ比較例1および比較例2として表3に示した。

【0042】

比較例 3～4

表1の絶縁フィルム用ワニスAを単独で用いて実施例2と同様の方法で試験基板を作製した。また、表1の絶縁フィルム用ワニスBを単独で用いて実施例2と同様の方法で試験基板を作製した。得られた試験基板の半田耐熱試験の結果をそれぞれ比較例3および比較例4として表3に示した。

【0043】

比較例 5

表2の絶縁フィルム用ワニスDを単独で用いて実施例3と同様の方法で試験基板を作製した。得られた試験基板の熱膨張率および表面粗化の検討結果をそれぞれ比較例5として表4に示した。

【0044】

なお、表3～4に記載した物性は次の方法で測定した。

- ・難燃テスト：JIS C6481に準拠して試験を行った。
- ・半田耐熱試験：試験基板を3cm×3cmの大きさにカットした。このサンプ

ルを 85℃/85% の条件で 48 時間吸湿させた。そして、260℃ の半田浴に 10 秒間浮かせ銅箔と樹脂との剥離を観察した。なお、n = 3 で実施し、膨れなかったものを○、1 つでも膨れのあったものを×と記載した。

・熱膨張率：TMA 法により測定を実施した。表 4 に 50～100℃ の範囲の熱膨張率の平均値 (ppm/℃) を示した。

・表面粗化の可否：試験サンプルを過マンガン酸溶液中に 80℃ で 20 分曝して表面の荒れ具合を SEM で観察した。表面が粗化されているものを○、粗化が不十分なものを×として表記した。

【0045】

【表 3】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
難燃テスト	V-0 相当	V-0 相当	V-1 相当
	実施例 2	比較例 3	比較例 4
半田耐熱試験	○	×	○

【0046】

【表 4】

	実施例 3	比較例 5
熱膨張率	25 ppm	23 ppm
表面粗化の可否	○	×

【0047】

【発明の効果】

本発明の絶縁フィルムはその硬化物が強靱で、しかもハロゲン系化合物やアンチモン系化合物等の難燃剤を添加しなくても高難燃性を示す。さらに、金属メッキ加工性の向上が可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

強靱性のみならず難燃性、層間接着力さらには良好な金属メッキ加工性を兼ね備えた樹脂フィルム、およびこの樹脂フィルムを硬化させてなる絶縁層が含まれてなる多層プリント配線板を提供すること。

【解決手段】

〔1〕（A）分子中に2個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂、（B）エポキシ樹脂硬化剤および（C）熱可塑性樹脂が配合されてなるフィルムであって、該フィルム断面中の少なくとも一方の端部領域に含まれる（C）熱可塑性樹脂の含有割合が、該フィルム断面中の中央領域に含まれる（C）熱可塑性樹脂の含有割合と比較して、Z軸方向で小さいことを特徴とする樹脂フィルム。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-023916
受付番号	50300158435
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 2月 5日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002093
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
【氏名又は名称】	住友化学工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100093285
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4-5-33 住友化学 知的財産センター株式会社内
【氏名又は名称】	久保山 隆

【選任した代理人】

【識別番号】	100113000
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4-5-33 住友化学 知的財産センター株式会社内
【氏名又は名称】	中山 亨

【選任した代理人】

【識別番号】	100119471
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友 化学知的財産センター株式会社
【氏名又は名称】	榎本 雅之

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 2 3 9 1 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社